

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-190580

(43)Date of publication of application : 28.09.1985

(51)Int.Cl.

C23C 30/00

C23C 4/10

(21)Application number : 59-044571

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.03.1984

(72)Inventor : WATANABE HIROSHI  
CHIKAZAKI MITSUO**(54) COATING POWDER FOR HEAT-SHIELDING AND METALLIC MEMBER HAVING HEAT SHIELDING COATING LAYER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the powder exhibiting excellent resistance to impact and corrosion at high temps. when used for the heat-shielding coating of a metallic member by dissolving Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZrO<sub>2</sub> to obtain the solid soln., and forming ceramics powder wherein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is dispersed in said solid soln.

CONSTITUTION: About 8W15wt% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and about 0.5W2.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are incorporated into the essential component, ZrO<sub>2</sub>, and a solid soln. of ZrO<sub>2</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wherein cubic and monoclinic crystals of ZrO<sub>2</sub> are formed and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is dispersed in the grains or the boundary of the grains, is prepared to obtain the heat-shielding coating powder consisting of ceramics powder. The powder is coated on a metallic member such as a liner for a gas turbine combustor by plasma spray coating, etc. to provide a stable heat-shielding coating layer. An intermediate metallic layer, if necessary, is provided between the metallic member and the coating layer to increase the binding force.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭60-190580

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月28日  
C 23 C 30/00 7141-4K  
4/10 7011-4K  
審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 遮熱コーティング用粉末および遮熱コーティング層を有する金属部材

⑯ 特 願 昭59-44571  
⑰ 出 願 昭59(1984)3月8日

⑱ 発 明 者 渡 辺 宏 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
⑲ 発 明 者 近 崎 充 夫 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 本 多 小 平

明 細 書

1. 発明の名称

遮熱コーティング用粉末および遮熱コーティング層を有する金属部材

2. 特許請求の範囲

1.  $ZrO_2$  を主成分とし、これに  $Yb_2O_3$  および  $Al_2O_3$  を含有しており、 $ZrO_2$  が  $Yb_2O_3$  と固溶体を作って立方晶および単斜晶  $ZrO_2$  を形成しており、 $Al_2O_3$  が  $ZrO_2$  と固溶体を作らずに立方晶および単斜晶  $ZrO_2$  の粒内又は粒界に分散しているセラミックスよりなることを特徴とする遮熱コーティング用粉末。

2.  $Yb_2O_3$  の含有量が8～15重量％であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.5～2.0重量％である特許請求の範囲第1項の遮熱コーティング用粉末。

3. 遮熱コーティング層で被覆されている金属部材であって、遮熱コーティング層は、 $ZrO_2$  を主成分とし、これに  $Yb_2O_3$  および  $Al_2O_3$  を含有しており、 $ZrO_2$  が  $Yb_2O_3$  と固溶体を作って立方晶および単斜晶  $ZrO_2$  を形成しており、 $Al_2O_3$  は  $ZrO_2$  と固

溶体を作らずに立方晶および単斜晶  $ZrO_2$  の粒内又は粒界に分散しているセラミックスよりなることを特徴とする金属部材。

4. 金属部材と遮熱コーティング層との間に両者の結合力を高める中間金属層が介在している特許請求の範囲第3項の金属部材。

5. 遮熱コーティング層の  $Yb_2O_3$  の含有量が8～15重量％であり、 $Al_2O_3$  の含有量が0.5～2.0重量％である特許請求の範囲第3項又は第4項の金属部材。

6. 前記金属部材がガスタービン燃焼器ライナーである特許請求の範囲第3、第4又は第5項の金属部材。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、高温に曝される金属部材、例えばガスタービンの高温金属部材の遮熱コーティング用粉末ならびに遮熱コーティング層を有する金属部材に関するものである。

## 〔発明の背景〕

ガスタービンの燃焼器ライナー、ブレード、ノズル等のような高温に曝される金属部材のための遮熱コーティングは、従来、 $Y_2O_3$ （イットリア）で安定化した $ZrO_2$ （ジルコニア）の粉末をプラズマ溶射法で金属部材の表面に溶着したものが知られている。

$Y_2O_3$  安定化 $ZrO_2$  は、 $Y_2O_3$  量が約 7 wt % の部分安定化（一部立方晶で一部単斜晶であるもの）したものが最も優れた耐熱衝撃性を示すことが知られているが、ガスタービン部材のような急熱・急冷の過酷な熱サイクルを受ける部材としては、耐熱衝撃性がまだ十分でないという難点がある。

またガスタービン部材では燃焼生成物中の溶融塩の付着による高温腐食の問題があるので、遮熱コーティングは耐熱衝撃性ばかりでなく耐高温腐食性にも優れている必要がある。ガスタービンでは $Na_2SO_4$  を主体とする溶融塩が腐食の原因になるが、更にこれに $NaCl$ 、 $V_2O_5$  などが含まれている場合には特に腐食が激しくなる。 $Y_2O_3$  安定化 $ZrO_2$

は、 $Na_2SO_4$ - $NaCl$  溶融塩に対しては安定であるが、 $NaSO_4$ - $V_2O_5$  溶融塩に対しては $Y_2O_3$  と  $V_2O_5$  が反応して $YVO_4$  を生成し劣化するという欠点がある。

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は、耐熱衝撃および耐高温腐食性に優れた遮熱コーティング用粉末およびそれによる遮熱コーティング層を有する金属部材を提供することにある。

## 〔発明の概要〕

本発明の遮熱コーティング用粉末は、 $ZrO_2$  を主成分とし、これに $Yb_2O_3$  および $Al_2O_3$  を含有しており、 $Yb_2O_3$  と $ZrO_2$  は固溶体を作っていて立方晶および単斜晶 $ZrO_2$  を形成しており、 $Al_2O_3$  は $ZrO_2$  と固溶体を作らず、立方晶および単斜晶 $ZrO_2$  の粒内または粒界に分散して存在しているような組織を有するセラミック粉末からなることを特徴とするものである。

本発明者らは、従来より知られている $CaO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$  などを添加する代りに、純 $ZrO_2$  と固溶体を作りマルテンサイト変態を緩和すると予想

される希土類酸化物を $ZrO_2$  に添加したセラミックスを作り、その耐熱衝撃性を実験検討した結果、特に、 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系セラミックスの耐熱衝撃性が良好であることを見出した。 $Yb_2O_3$  の含有量は 8 ~ 15 wt % 程度が良い。この場合、 $ZrO_2$  と $Yb_2O_3$  とは固溶体を形成し、単斜晶 $ZrO_2$  と立方晶 $ZrO_2$  の混合組織となっている。

$Yb_2O_3$  は $ZrO_2$  と固溶体を作ってマルテンサイト変態を緩和する。他の希土類酸化物 $Nd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Er_2O_3$  なども $ZrO_2$  と固溶体を作りマルテンサイト変態を緩和することが実験で認められたが、 $Yb_2O_3$  の場合にだけ耐熱衝撃性が良好であった。その原因は恐らく、単斜晶 $ZrO_2$  の形状、分散状態、粒径など、組織の違いによるものと考えられる。

更に本発明者らは、上記 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系セラミックスに $Al_2O_3$  を添加した $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$ - $Al_2O_3$  系セラミックスは、上記 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系に比較して、さらに耐熱衝撃性が向上することを見出した。 $Al_2O_3$  の含有量は 0.5 ~ 2.0 wt % 程度が適当であ

る。この場合、 $Al_2O_3$  は、 $Yb_2O_3$  とは異なり、 $ZrO_2$  とは固溶体を作らずに $ZrO_2$  マトリクス中に分散している。分散した $Al_2O_3$  粒子により転位の動きが妨げられ、そのために耐熱衝撃性がさらに向上したものと考えられる。

上記 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系および $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$ - $Al_2O_3$  系セラミックスは、 $Na_2SO_4$ - $V_2O_5$  および $Na_2SO_4$ - $NaCl$  溶融塩による高温腐食に対しても安定である。

前記の組成および組織を有するセラミックスよりなる本発明の遮熱コーティング用粉末は、例えば調合→焼結→粉砕→整粒などの工程によって製造することができる。この遮熱コーティング用粉末を用いて金属部材にコーティングするにはプラズマ溶射法が好適であるが、その他、スパッタリング法、パック法、CVD (chemical vapor deposition) 法などによることもできる。

金属部材表面にコーティングするに際しては、セラミック層と金属母層との間に結合力を高める中間金属層を介在させることが好ましい。

このようなしゃ熱コーティング層で被覆された

金属部材は、耐熱衝撃性および耐食性を要求される部材として好適であり、具体的には例えばガスタービンの燃焼器ライナー、ブレード、ノズル等に好適である。

〔発明の実施例〕

純  $ZrO_2$  粉末に、夫々、第1表に示すような希土類酸化物粉末を同表中の添加量だけ混合し、1500℃で1時間焼結し、得られた焼結体を粉砕して微粉末にした。焼結中に固相拡散が起って固溶体が形成されていることが認められた。

第1表

希土類酸化物の添加量 (wt%)

|           |      |      |      |
|-----------|------|------|------|
| $La_2O_3$ | 12.0 | 21.0 | 29.0 |
| $CeO_2$   | 10.0 | 20.0 | 32.0 |
| $Nd_2O_3$ | 11.0 | 21.0 | 29.0 |
| $Sm_2O_3$ | 9.0  | 18.0 | 25.0 |
| $Gd_2O_3$ | 4.0  | 13.0 | 22.0 |
| $Dy_2O_3$ | 6.0  | 11.0 | 15.0 |
| $Er_2O_3$ | 8.0  | 15.0 | 21.0 |
| $Yb_2O_3$ | 4.0  | 6.0  | 8.0  |
|           | 10.0 | 12.0 | 15.0 |

第2表

|               | 耐熱衝撃<br>(健全片数/試験片数) | $I_M$ (%) |
|---------------|---------------------|-----------|
| 7% $Y_2O_3$   | 2ヶ/8ヶ               | 35        |
| 10% $CeO_2$   | 0ヶ/3ヶ               | 100       |
| 20% $CeO_2$   | 1ヶ/5ヶ               | 0         |
| 32% $CeO_2$   | 0ヶ/3ヶ               | 0         |
| 18% $Sm_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 24        |
| 25% $Sm_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 0         |
| 22% $Gd_2O_3$ | 0ヶ/3ヶ               | 0         |
| 15% $Dy_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 0         |
| 8% $Er_2O_3$  | 0ヶ/2ヶ               | 58        |
| 15% $Er_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 15        |
| 21% $Er_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 0         |
| 8% $Yb_2O_3$  | 4ヶ/6ヶ               | 51        |
| 15% $Yb_2O_3$ | 1ヶ/2ヶ               | 13        |
| 21% $Yb_2O_3$ | 0ヶ/2ヶ               | 0         |

耐熱衝撃試験は1100℃に加熱した電気炉中に前のような試験片を急速に入れ、30分保持した

次にこのようにして作成された粉末を耐熱合金板(ハステロイX)にプラズマ溶射によりコーティングして第1図の如き耐熱衝撃試験片を夫々作成した。図中、耐熱合金板3は直径15mm、厚さ3mmの円板であり、1は溶射されたセラミックのコーティング層である。2は、母材である合金板3とセラミック層1との結合力を高めるため、予め板3にNi-Cr-Al-Y合金粉末を溶射して形成した厚さ100μmの中間金属層である。

これらの試験片について行なった耐熱衝撃試験の結果を第2表に示す。また、第2表中には、従来最も優れた耐熱衝撃性を持つとされている  $ZrO_2$ -7%  $Y_2O_3$  セラミックスについての試験結果も併せて示した。また、希土類酸化物安定化  $ZrO_2$  は立方晶と単斜晶  $ZrO_2$  の二相混合となっているので、X線回折により求めた単斜晶  $ZrO_2$  の割合 ( $I_M$ ) を第2表中に%で示してある。

後取出して室温まで急冷(500℃/min)するサイクルを10回くり返した。耐熱衝撃試験後のセラミックスコーティングの破損、剥離などの状況から耐熱衝撃性を評価した。耐熱衝撃試験を行なった試験片のうち何個が健全であったかを表中に示した。なお、12~29%  $La_2O_3$ 、11~29%  $Nd_2O_3$ 、9%  $Sm_2O_3$ 、4~13%  $Gd_2O_3$ 、6~11%  $Dy_2O_3$  添加の各セラミックスは、プラズマ溶射直後に、耐熱衝撃試験を行う前に、剝れを発生したため、第2表中には示していない。

第2表より、 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系の耐熱衝撃性が良好であり、特に  $ZrO_2$ -8%  $Yb_2O_3$  では6個の試験片のうち4個が健全であり、 $ZrO_2$ -7%  $Y_2O_3$  に比較して耐熱衝撃性が優れていることが明らかである。

以上の試験より、 $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  系の耐熱衝撃性が良好と思われたので、次に  $Yb_2O_3$  の添加量をさらに詳しく変化させて同様の実験を行なった。第3表にその耐熱衝撃試験結果を示す。同表より、 $Yb_2O_3$  の添加量は8~12%程度が良好であることがわかる。

第3表

|                                   | 熱衝撃*<br>(健全数/試験数) | I <sub>M</sub> (%) |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|
| 4%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1ケ/2ケ             | 96                 |
| 6%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0ケ/2ケ             | 85                 |
| 8%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3ケ/4ケ             | 68                 |
| 10%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2ケ/4ケ             | 25                 |
| 12%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2ケ/3ケ             | 9                  |

\*熱衝撃試験：1100℃→室温10回

次に、ZrO<sub>2</sub>-8%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を夫々0.5, 1および2wt%添加してさらに耐熱衝撃性を改善することを試みた。すなわち、純ZrO<sub>2</sub>粉末にYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を8wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を夫々0.5wt%、1wt%、2wt%混合して1500℃で1時間焼結した後粉砕・微粉化したものをプラズマ溶射して第1図と同様の試験片を作り、これら試験片について前記と同様の熱衝撃試験を行なった。この場合、ZrO<sub>2</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は固溶体となって立方晶ZrO<sub>2</sub>および単斜晶ZrO<sub>2</sub>の混合組織を形成してい

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末との反応性を調べるために、これら粉末と溶融塩とをそれぞれ等重量ずつ混合して950℃の大気中で加熱して腐食試験を行なった。その結果、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が反応してYVO<sub>4</sub>が形成された以外は、すべて溶融塩との間に反応性は認められず、ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスはいずれの溶融塩に対しても安定と考えられる。

以上の結果からZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の耐熱衝撃性が優れていることが明らかとなったので、ガスタービン燃焼器ライナーを模擬した直径100mm、長さ200mm、肉厚1.5mmの Hastelloy X の円筒の外面に本発明によるZrO<sub>2</sub>-8%Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックス粉末をプラズマ溶射して1100℃と300℃との間で温度サイクルを繰り返す流動床試験を行なった。

第2図は流動床試験装置の略図であり、4は高温炉(700~1100℃)、5は低温炉(100~600℃)、6は加熱ヒータ、7は試験片移動装置、8は空気・都市ガス入口、9は空気入口、T

るが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は固溶体を作らず、それらはZrO<sub>2</sub>マトリクス中に分散していることが確かめられた。熱衝撃試験結果を第4表に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>無添加材では6ケのうち4ケが健全であるが、2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加材では6ケのうち6ケが健全であり耐熱衝撃性がさらに改善されていることが明らかである。

第4表

|                                     | 熱衝撃*<br>(健全数/試験数) | I <sub>M</sub> (%) |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|
| 無添加材                                | 4ケ/6ケ             | 46                 |
| +0.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4ケ/6ケ             | 39                 |
| +1%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5ケ/6ケ             | —                  |
| +2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 6ケ/6ケ             | 42                 |

\*熱衝撃試験：1100℃→室温10回

以上のようにZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの耐熱衝撃性が良好であることがわかったので、次にその耐高温腐食性を調べた。溶融塩としてはNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl、および25%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-75%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用い、溶融塩とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

は試験片である。結果を第5表中に、セラミックコーティング層に破損が見られるまでの温度サイクル繰り返し数として示した。本発明によるZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックコーティング層は従来のZrO<sub>2</sub>-7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックコーティング層より明らかに優れた耐熱衝撃性を示す。

第5表

| 種 類   | 破断までの<br>繰返し数 |
|---|---------------|
| ZrO <sub>2</sub> -7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 150           |
| ZrO <sub>2</sub> -8%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(発明材) | 330           |

熱衝撃：1100℃→300℃(流動床試験)

〔発明の効果〕

以上のように、本発明による過熱コーティング用粉末は耐熱衝撃性および溶融塩に対する耐高温腐食性に優れた過熱コーティングを形成することができ、これによる過熱コーティングを被覆された本発明の金属部材は耐熱衝撃性お

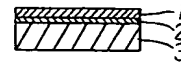
よび耐高温腐食性が高められ、例えばガスタービン  
の燃焼器のライナーやブレード、ノズル等に有  
効に用いることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

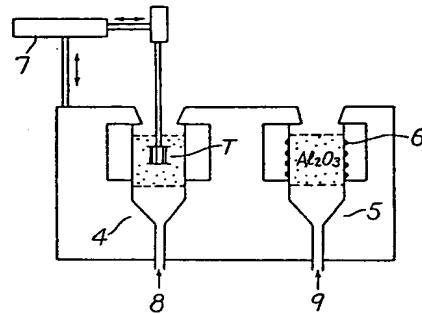
第1図は熱衝撃試験に用いた試験片の断面図、  
第2図は熱衝撃試験のための流動床試験装置の概  
要断面図である。

- 1 … セラミクスコーティング層、
- 2 … 中間金属層、      3 … 耐熱合金板、
- 4 … 高温炉、      5 … 低温炉、
- 7 … 試験片移動装置、 T … 試験片。

第1図



第2図



代理人 本 多 小 平